



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 42 00 006 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 00 006.8  
㉑ Anmeldetag: 2. 1. 92  
㉒ Offenlegungstag: 8. 7. 93

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 J 23/92**  
B 01 J 23/31  
B 01 J 23/94  
B 01 J 23/88  
B 01 J 23/85  
C 07 C 255/08  
C 07 C 253/26  
// B 01 J 23/04,21/08

**DE 42 00 006 A 1**

⑦① **Anmelder:**

Technische Hochschule »Carl Schorlemmer«  
Leuna-Merseburg, O-4200 Merseburg, DE

⑦② **Erfinder:**

Koppe, Jürgen, Dr., O-4212 Schkopau, DE; Kripylo,  
Peter, Prof. Dr., O-7010 Leipzig, DE; Hohlstamm,  
Ingo, Dipl.-Chem., O-4090 Halle, DE; Knaak,  
Karl-Ernst, Dipl.-Ing.; Höpfner, Rolf; Mai,  
Hanns-Georg, Dipl.-Ing.; Schaller, Wolfgang,  
Dipl.-Chem.; Marschner, Rolf, Dipl.-Ing., O-1330  
Schwedt, DE

⑤④ **Verfahren zur Aktivierung von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren**

- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren, die noch weitere Metallionen, wie die des Chromiums, des Bismuts, des Eisens, des Cobalts, des Natriums und des Siliciums enthalten können und die im Prozeß der Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril eingesetzt werden.  
Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, in ökonomisch einfacher Weise erschöpfte oder ungünstig hergestellte Katalysatoren zu aktivieren und eine Steigerung der Selektivität bezogen auf Acrylnitril zu erreichen.  
Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise sind Selektivitäten für Acrylnitril von über 82% erreichbar.

**DE 42 00 006 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren, die noch weitere Metallionen, wie die des Chromiums, des Bismuts, des Eisens, des Cobalts, des Natriums und des Siliciums enthalten können und die im Prozeß der Ammoxidation von Propen zur Acrylnitril in der Gasphase bei Temperaturen von 350° — 500°C und einem Druck von 30 bis 200 kPa im Wirbelbett eingesetzt werden.

Es ist allgemein bekannt, Acrylnitril aus Propen, Ammoniak, und Luftsauerstoff herzustellen (vgl. Ullmann's Encyclopedia, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985, Vol. A1, S. 179).

Bei dieser Reaktion verlaufen die Bildung von Acrylnitril und Acrolein als Parallelreaktion, wobei für Acrylnitril an Frischkatalysatoren Selektivitäten von 82,2 bis 85,5% erreicht werden (EP 86 292, JP 02 59 046). Als Nebenprodukte entstehen vor allem Kohlendioxid, Acetonitril und Blausäure. Während dieser Prozesse altert der Katalysator, d. h. die Aktivität und/oder die Selektivität sinken. Bekannt ist, molybdänhaltige Mischoxidkatalysatoren in üblicher Weise durch Nachlagerung von  $\text{MoO}_3$  zu reaktivieren. Nach dem Stand der Technik ist man der Ansicht, daß die Alterung des Katalysators ein Resultat der Abgabe von  $\text{MoO}_3$  in einer Größenordnung von 2 bis 10 Ma% während des Prozesses der Ammoxidation ist (EP 1 65 210).

In einem naßchemischen Verfahren werden erschöpfte molybdänhaltige Mischoxidkatalysatoren nach EP 1 65 210 mit einer sauren  $\text{MoO}_3$ -Lösung behandelt. Nach US 40 52 332 erfolgt die Regenerierung mit  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{BiNO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ . Diese Art der Regenerierung mit einer sauren  $\text{Mo}^{6+}$  haltigen Phase bringt jedoch große Probleme hinsichtlich der Korrosion mit sich. Die Aktivitäts- und Selektivitätswerte von Frischkatalysatoren werden nach der Regenerierung nicht erreicht. Eine verbesserte Art der Regenerierung ist möglich, indem man den Katalysator mit einer ammoniakalischen Lösung tränkt und ihn anschließend mit  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Hiermit werden wieder die Aktivitäts- und/oder Selektivitätswerte von Frischkatalysatoren erreicht.

All diese Aktivierungsverfahren erfordern jedoch eine Herausnahme des Katalysators aus dem Syntheseprozess, d. h. Ausbringen des Katalysators aus der Anlage, Abkühlen, separates Regenerieren, Trocknen und Wiedereinbringen in den Prozeß.

Aus diesen Gründen heraus haben sich die naßchemischen Aktivierungs- bzw. Regenerierungsverfahren technisch bisher nicht durchsetzen können.

Großtechnisch erfolgreich praktiziert wird bisher die thermisch oxidative Aktivierung von molybdänhaltigen Katalysatoren in der Wirbelschicht. Eine gesonderte Auskreisung des Katalysators mit den bereits genannten Nachteilen entfällt. Jedoch werden durch diese Behandlung nicht die Aktivitäts- und/oder Selektivitätswerte des Ausgangskatalysators erreicht. Es wird nur eine partielle Regenerierung erzielt.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, in einfacher und ökonomischer Weise die Aktivität und/oder Selektivität von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren im Prozeß der Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril zu erhöhen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aktivierung von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren in der Gasphase unter den bei der Ammoxidation üblichen Bedingungen zu entwickeln, so daß der Katalysator innerhalb des technologisch bedingten Kreislaufes verbleiben kann und nicht ausgekreist werden muß.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Gewichtsteil einer bei 350—500°C gut verteilbaren  $\text{Bi}(\text{III})$ -Verbindung auf 10 bis 100 Gewichtsteile eines ammoniakbehandelten molybdänhaltigen Mischoxidkatalysators bei Temperaturen von 300 bis 600°C zugesetzt wird und über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 2 Stunden auf den molybdänhaltigen Mischoxidkatalysator einwirkt.

Als  $\text{Bi}(\text{III})$ -Verbindung eignet sich dabei beispielsweise  $\text{BiCl}_3$ . Auch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  verdampft unter Bildung von feinverteilter Bismutoxid und ruft so die erfindungsgemäßen vorteilhaften Wirkungen hervor.

Vorteilhafterweise sind diese Verbindungen kommerziell gut zugänglich und stofflich problemlos handhabbar. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird praktisch die Selektivität der so erhaltenen Katalysatoren überraschend annähernd auf den Wert von frischen Katalysatoren erhöht. Der Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist, daß durch eine überraschend einfache ökonomische Verfahrensweise erschöpfte oder ungünstig hergestellte molybdänhaltige Mischoxidkatalysatoren aktiviert werden, indem man  $\text{BiCl}_3$  und/oder  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  und/oder eine andere erfindungsgemäße Verbindung beispielsweise über einen Verdampfer nach erfolgter  $\text{NH}_3$ -Behandlung dem zu regenerierenden oder zu aktivierenden Katalysator zusetzt.

Durch einen einfachen Eingriff ist eine Verfahrenskostenreduzierung realisierbar. Die  $\text{BiCl}_3$ - und/oder  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  Zudosierung kann dabei kontinuierlich aber auch diskontinuierlich erfolgen.

## Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll durch das folgende Beispiel näher erläutert werden.

Aussagen über die katalytische Aktivität und über die Selektivität der Reaktionsprodukte konnten mit Hilfe einer Impulsapparatur, die mit einer gaschromatographischen Auswertung gekoppelt ist, getroffen werden.

In einer Edelstahlsäule mit einer Länge von 1 m und einem Durchmesser von  $4 \times 10^{-3}$  m befand sich der erfindungsgemäß aktivierte Katalysator.

Diese Säule war in dem Luftthermostaten eines Gaschromatographen installiert. Für die Messung unter anaeroben Bedingungen wurde Helium mit einem Sauerstoffgehalt von  $> 15$  ppm verwendet. Die Zudosierung von Propen und Ammoniak im Verhältnis von 1:1 erfolgte nach einer Reoxidation mit Sauerstoffimpulsen über einen Probengeber mit einer 1 ml Dosierschleife. Das am Katalysator umgesetzte Reaktionsgemisch gelangt anschließend zur gaschromatographischen Auswertung. Die Ergebnisse dieser Strömungsrohruntersuchungen lassen sich auf eine Kaskade übertragen (vgl. dazu Kripylo, P. Chemische Technik 41 (1989) 478—81).

Bei einer Temperatur von 350°C und einem Volumenstrom von 3,5 bis 4,0 l/h wurden die Messungen in der beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengefaßt.

30 Gewichtsteile eines nach dem Stand der Technik mit Ammoniak behandelten molybdänhaltigen Mischoxidkatalysator wurden mit einem Gewichtsteil  $\text{BiCl}_3$  über einen Zeitraum von 35 Minuten bei einer Temperatur von 530°C behandelt, unter Verhältnissen, die denen in der technischen Synthese entsprechen.

	U (%)	$S_{\text{Ac}}^*$ (%)	$S_{\text{ACN}}$ (%)	S (%)
Frischkatalysator (K9422) <sup>1)</sup>	3,89	38,3	50,2	88,5
thermisch-oxidativ aktivierter Katalysator (K9422) aus dem Reaktorkreislauf	1,23	30,0	46,7	76,7
erfindungsgemäß regnerierter Katalysator (K9422)	4,00	1,3	82,2	83,5

<sup>1)</sup> Typenbezeichnung des Katalysators der Leuna-Werke AG wobei

U = Umsatz

$S_{\text{Ac}}^*$  = Selektivität bezogen auf Acrolein

$S_{\text{ACN}}$  = Selektivität bezogen auf Acrylnitril

S = Summe beider Selektivitäten  
bedeuten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren, die noch weitere Metallionen, wie die des Chromiums, des Bismuts, des Eisens, des Cobalts, des Natriums und des Siliciums enthalten können und die im Prozeß der Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril in der Gasphase bei Temperaturen von 350 bis 500°C und einem Druck von 30 bis 200 kPa im Wirbelbett eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichtsteil einer bei 350 bis 500°C in der Gasphase gut verteilbaren  $\text{Bi(III)}$ -Verbindung auf 10 bis 100 Gewichtsteile eines ammoniakbehandelten molybdänhaltigen Mischoxidkatalysators bei Temperaturen von 300 bis 600°C zugesetzt wird und über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 2 Stunden auf den molybdänhaltigen Mischoxidkatalysator einwirkt.
2. Verfahren zur Aktivierung von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise  $\text{BiCl}_3$  und/oder  $\text{Bi(NO}_3)_3$  verwendet wird.
3. Verfahren zur Aktivierung von molybdänhaltigen Mischoxidkatalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der  $\text{Bi(III)}$ -Verbindung diskontinuierlich in kleineren Portionen über einen Zeitraum von mehr als zwei Stunden erfolgt.

- Leerseite -